

PUBLICATION NUMBER : 05078775
PUBLICATION DATE : 30-03-93

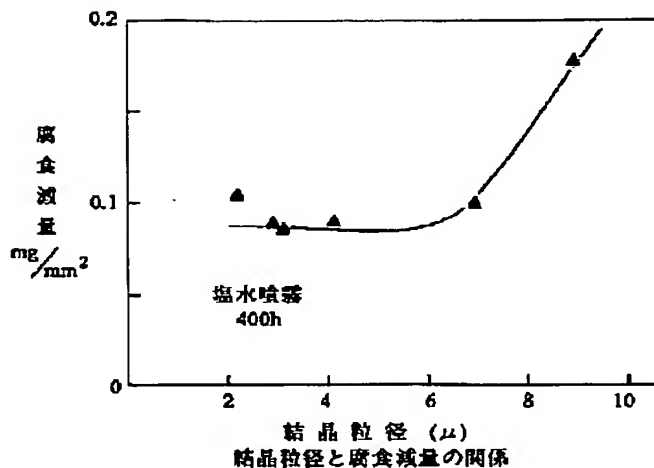
APPLICATION DATE : 20-09-91
APPLICATION NUMBER : 03270367

APPLICANT : TOYOTA MOTOR CORP;

INVENTOR : IBA HIDENORI;

INT.CL. : C22C 23/02 C22F 1/16

TITLE : MAGNESIUM ALLOY EXCELLENT IN
CORROSION RESISTANCE



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain an Mg alloy excellent in corrosion resistance by regulating the grain size of a beta crystallized substance, in an equilibrium state, to be dispersed to a specific value or below in an Mg alloy containing specific amounts of Al.

CONSTITUTION: This is an Mg alloy containing 2-12wt.% Al. In this alloy, a beta crystallized substance ($Mg_{17}Al_{12}$) of $\leq 10\mu m$ grain size in an equilibrium state is dispersed or a pearlite-state precipitate of alpha solid solution and beta crystallized substance is formed by $\geq 60\%$ by area ratio by means of heat treatment. The beta crystallized substance is dispersed in an α -Mg solid solution. The beta crystallized substance can be finely dispersed by means of rapid cooling, addition of a third element, etc., and corrosion resistance can be remarkably improved when the grain size of this beta crystallized substance is regulated to $\leq 10\mu m$. There are cases where the beta crystallized substance is dispersed in the grains and also where it is grown into pearlite state. Because corrosion resistance can rapidly be improved when the amount of the beta crystallized substance in pearlite state reaches the prescribed value, the area ratio is regulated to $\geq 60\%$.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-78775

(43) 公開日 平成5年(1993)3月30日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 2 C 23/02

6919-4K

C 2 2 F 1/16

Z 9157-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平3-270367

(22) 出願日 平成3年(1991)9月20日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 射場 英紀

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動

車株式会社内

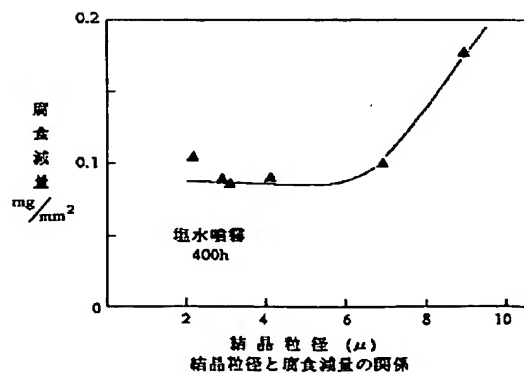
(74) 代理人 弁理士 大川 宏

(54) 【発明の名称】 耐食性に優れたマグネシウム合金

(57) 【要約】

【目的】 耐食性に優れたマグネシウム合金。

【構成】 アルミニウムを2~12重量%含有するマグネシウム合金において、粒径10 μ m以下の平衡状態の β 晶出物 ($Mg_{17}Al_{12}$) を分散せしめるか、あるいは α 固溶体と β 晶出物 ($Mg_{17}Al_{12}$) のパーライト状析出物を熱処理により面積率で60%以上形成させた。 β 晶出物に囲まれた α 固溶体の面積が非常に小さいので、 α 固溶体が腐食されて β 晶出物に至るまで腐食が進行しても、腐食される面積は僅かな範囲に止まるため、図1に示すように、耐食性に優れたマグネシウム合金となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウムを2～12重量%含有するマグネシウム合金であって、粒径10 μ m以下の平衡状態の β 晶出物(Mg₁₇Al₁₂)が分散していることを特徴とする耐食性に優れたマグネシウム合金。

【請求項2】 アルミニウムを2～12重量%含有するマグネシウム合金であって、 α 固溶体と β 相化合物(Mg₁₇Al₁₂)のパーライト状析出物を熱処理により面積率で60%以上形成させたことを特徴とする耐食性に優れたマグネシウム合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は耐食性に優れたマグネシウム合金に関する。

【0002】

【従来の技術】 マグネシウムの比重は1.74で、工業用金属材料中最も軽量である上、機械的性質もアルミニウム合金に比較して見劣りしないので、主として航空機あるいは自動車材料、特に軽量化や低燃費化に対応する材料として注目されてきた。

【0003】 従来のマグネシウム合金のうちMg-A1系合金(ASTM規格-AM60B、AM50A、AM20A等)は、2～12%のA1を含み、これに少量のMnが添加されたもので、Mg側は α -Mg固溶体と β -Mg₁₇Al₁₂化合物の共晶系で、熱処理によってMg₁₇Al₁₂の中間相の析出による時効硬化が生ずる。また、溶体化によって強さと靱性が向上する。

【0004】 また、A1を5～10%、Znを1～3%含有するMg-A1-Zn系(ASTM規格-AZ91D等)では、Mg側に広い α -固溶体領域があり、A1とZnの量によってMg₁₇Al₁₂かMg₃2(A1, Zn)₄₉化合物のいずれかが、または両方の化合物が晶出する。铸造のままで強靱で耐食性に優れているが、時効熱処理によって機械的性質が改善され、また焼入れ焼戻しにより粒界に化合物相がパーライト状に析出する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、これらアルミニウムを含有するマグネシウム合金は耐食性が良くないので、部品適用の大きな障害となっており、そのため鋳物、展伸材を問わず適当に防食処理を施す必要がある。

【0006】 マグネシウム合金の耐食性は、ダイカスト材よりも重力鑄造材において特に劣り、図3にAZ91材の塩水噴霧試験結果を示すが、400時間における腐食減量はダイカスト材で0.12～0.18mg/mm²であるのに対して、重力鑄造材の腐食減量は0.6mg/mm²にもなる。

【0007】 本発明は従来のアルミニウムを含有するマグネシウム合金が耐食性に劣るという問題点を解決するためになされたものであって、耐食性に優れたマグネシウム合金を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 発明者は、図3に示すAZ91D合金のダイカスト材の鋳肌表面、加工面、重力鑄造材の加工面について塩水噴霧試験を行った結果から、 β 晶出物粒径と耐食性との間に密接な関連性があることに気付いた。そこで、図3の塩水噴霧試験結果をもとに、図4に示すように、 β 晶出物粒径と耐食性の関係をまとめた。図4に示したように、 β 晶出物の粒径が減少するとともに耐食性が向上していることが明らかとなった。

【0009】 この知見をもとに、さらに β 晶出物粒径と耐食性との関係を明らかにするため、鋭意研究を続けた結果、 β 晶出物の粒径をダイカスト材以上に小さいある一定範囲以下にすることにより、耐食性が著しく向上することを新たに見出して本発明を完成した。

【0010】 本発明の耐食性に優れたマグネシウム合金は、アルミニウムを2～12重量%含有するマグネシウム合金であって、粒径10 μ m以下の平衡状態の β 晶出物(Mg₁₇Al₁₂)が分散していることを要旨とする。

【0011】 Mg-A1系の合金は、鑄造したままの状態では、図10のダイカスト材(AZ91D)の金属組織を表す顕微鏡写真に示すように、 β 晶出物は α -Mg固溶体の中に分散している。また、重力鑄造後熱処理(例えばT-6処理)を施すと、図11の重力鑄造熱処理材(AZ91C-T6)の金属組織を表す顕微鏡写真に示すように、 β 析出物が形成される。これら β 相化合物はいずれもA1リッチなMg₁₇Al₁₂金属化合物であることが知られている。

【0012】 この β 晶出物は急冷、第3元素の添加などにより微細に分散させることができる。また、 β 析出物は粒内に微細に分散する場合と、粒界から数 μ mオーダの層間隔でパーライト状に成長する場合とがある。

【0013】 そこで、発明者は β 析出物の形態と耐食性の関係について検討した。図6はAZ91D合金のF(鑄造のまま)材、T4処理(溶体化)材、T6処理(溶体化-時効)材についての塩水噴霧試験結果を示す。図6に示す結果より、耐食性は β 析出物がミクロに分散しているT6処理材が最も良かった。

【0014】 この知見をもとに、発明者はさらに β 析出物の形態を変化させて耐食性との関係を研究した。その結果、粒界から発生するパーライト状の β 析出物が所定量に達すると、急激に耐食性が向上することを新たに見出して本発明を完成した。

【0015】 第2の発明の耐食性に優れたマグネシウム合金は、アルミニウムを2～12重量%含有するマグネシウム合金であって、 α 固溶体と β 相化合物(Mg₁₇Al₁₂)のパーライト状析出物を熱処理により面積率で60%以上形成させたことを要旨とする。

【0016】 本発明が適用されるアルミニウムを2～12重量%含有するマグネシウム合金は、2～12%のA

1を含み、これに少量のMnが添加された合金で、例えばMg-A1系合金(ASTM規格-AM60B、AM50A、AM20A等)、あるいはA1を5~10%、Znを1~3%含有する合金、例えばMg-A1-Zn系(ASTM規格-AZ91D等)である。

【0017】 α -Mg固溶体中に晶出または析出する β 相化合物は、主として $Mg_{17}Al_{12}$ であるが、 $Mg_{12}(Al, Zn)_4$ 化合物が一部混入しても構わない。また、 β 晶出物の粒径は鋳造後の冷却速度を変化させることにより制御することができる。さらに、所望の面積率で β 相化合物をパーライト状に析出させるには、T6処理において、時効温度および時間を適宜選択することによって達成される。また、 α 固溶体と β 相化合物をパーライト状に面積率60%以上で析出させるには、A1量が5%以上含まれるほうが容易であるので、好ましい。

【0018】

【作用】アルミニウムを含有するマグネシウム合金において、 α -固溶体と β 化合物が共存する場合、腐食は α 固溶体から優先的に進行する。 α 相内を進行する腐食は β 相界面に至ると停止する。これはA1リッチの β 相化合物に形成する酸化膜が強固であるためである。

【0019】このような腐食の機構を図7の β 相化合物が微細に晶出している場合、図8のパーライト状に析出している場合、図9の粗大粒の場合について、模式的に表した図によって説明する。図7~9はいずれも同じ倍率であって、単位面積当たりの腐食の核が3個の場合について示したものである。図9の β 晶出物粒径が大きい場合、腐食が β 晶出物に至るまで進行すると、 α 固溶体一個当たりの面積が大きいので、広範囲にわたって腐食が拡大する。

【0020】然るに、図7の β 相化合物が微細に晶出している場合、図8のパーライト状に析出している場合は、 β 相化合物に囲まれた α 固溶体の面積が非常に小さいので、腐食が β 相化合物に至るまで進行しても、腐食される面積は僅かな範囲に止まる。

【0021】本発明合金は、 α 固溶体中に粒径 $10\mu m$ 以下の微細な β 晶出物を分散させたので、図7に示したように、腐食が β 晶出物に至るまで進行しても、腐食される面積は僅かな範囲に止まり、耐食性に優れた合金となる。また、第2の発明合金はパーライト状析出物を熱処理により面積率で60%以上形成させたので、図8に示すように、 β 相化合物に囲まれた α 固溶体の面積が非常に狭く小さいので、同様に腐食される面積は僅かな範囲に止まり、耐食性に優れた合金となる。

【0022】本発明において、平衡状態の β 晶出物($Mg_{17}Al_{12}$)の粒径を $10\mu m$ 以下としたのは、粒径が $10\mu m$ を越えると、 α 固溶体の面積が大きくなり、耐食性向上の効果が得られないからである。また、熱処理により形成されるパーライト状析出物を面積率で60%

以上としたのは、面積率が60%以下になると、 α 固溶体の面積が多くなり、耐食性向上の効果が得られないからである。

【0023】

【実施例】本発明の実施例を説明し、本発明の効果を明らかにする。

(実施例1) 水冷銅ハースに、溶湯の量を $20g\sim 150g$ の間で6段階に替えて冷却速度を変化させ、AZ91Dの溶湯を流し込み、棒状のテストピースを作製した。各々のテストピースの表面の β 晶出物の粒径を測定した結果を図5に冷却速度との関係図として示した。

【0024】さらにこのテストピースを用いて、400時間の塩水噴霧試験を行い腐食減量を測定した。得られた結果は、 β 晶出物の粒径との関係図として図1に示した。図1に示したように、腐食減量は結晶粒径が $10\mu m$ 以下になると急激に減少し、 $7\mu m$ に達すると腐食減量の減少量は飽和する。この結果、 β 晶出物の粒径をダイカスト材以上に小さく $10\mu m$ 以下にすることにより、耐食性に優れたマグネシウム合金の得られることが確認された。

【0025】また、図5との関係から、 $10^4\text{ }^\circ\text{C}/\text{sec}$ 以上の冷却速度では、それ以上の耐食性の向上はないことがわかった。むしろ早過ぎる冷却は過飽和固溶体を形成し、 β 相晶出物の量を減少させるため、却って逆効果となると考えられる。

【0026】(実施例2) AZ91D合金を溶体化処理した後、時効の温度と時間を制御し、 α 固溶体と β 相化合物とのパーライト状析出物を、面積率で30~100%の間で変化させて、析出させた。得られた試料について、400時間の塩水噴霧試験を行い腐食減量を測定した。得られた結果は図2にパーライト状析出物の面積率との関係図として示した。

【0027】図2から明らかなように、腐食減量は面積率が30%から60%までは急激に減少し、60%から100%まではなだらかに減少することがわかった。以上の結果から、 α 固溶体と β 相化合物のパーライト状析出物を熱処理により面積率で60%以上形成させることにより、耐食性に優れたマグネシウム合金の得られることが確認された。

【0028】

【発明の効果】本発明の耐食性に優れたマグネシウム合金は以上説明したように、アルミニウムを2~12重量%含有するマグネシウム合金において、粒径 $10\mu m$ 以下の平衡状態の β 相化合物($Mg_{17}Al_{12}$)を分散せしめるか、あるいは α 固溶体と β 晶出物($Mg_{17}Al_{12}$)のパーライト状析出物を熱処理により面積率で60%以上形成させたことを特徴とするものであって、 β 相化合物に囲まれた α 固溶体の面積が非常に小さいので、 α 固溶体が腐食されて β 相化合物に至るまで腐食が進行しても、腐食される面積は僅かな範囲に止まるため、耐食性

に優れたマグネシウム合金となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 β 晶出物の結晶粒径と塩水噴霧試験における腐食減量との関係を示す線図である。

【図2】 β 化合物のパーライト状析出物の面積率と塩水噴霧試験における腐食減量との関係を示す線図である。

【図3】AZ91材の塩水噴霧試験による腐食減量と噴霧時間の関係を示す線図である。

【図4】AZ91材の塩水噴霧試験による腐食減量と β 晶出物粒径との関係を示す線図である。

【図5】実施例1における冷却速度と β 晶出物の結晶粒径との関係を示す線図である。

【図6】AZ91材の熱処理材の塩水噴霧試験による腐食減量と噴霧時間の関係を示す線図である。

【図7】 β 相化合物が微細に晶出している場合の腐食の状況を模式的に示す図である。

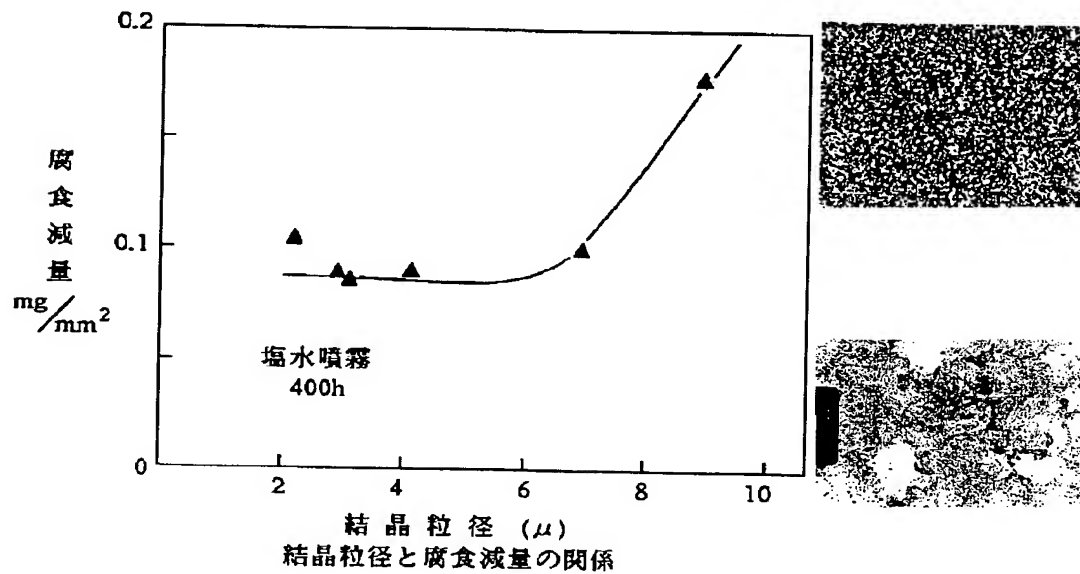
【図8】 β 相化合物がパーライト状に析出している場合の腐食の状況を模式的に示す図である。

【図9】 β 晶出物が粗大に晶出している場合の腐食の状況を模式的に示す図である。

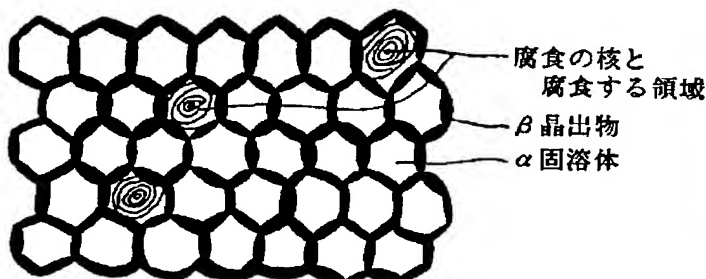
【図10】ダイカスト材(AZ91D)の金属組織を表す100倍の顕微鏡写真である。

【図11】重力鋳造熱処理材(AZ91C-T6)の金属組織を表す100倍の顕微鏡写真である。

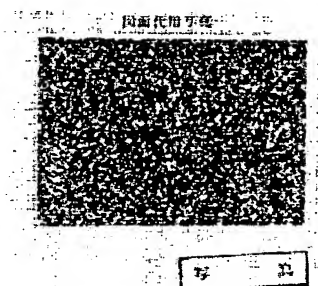
【図1】



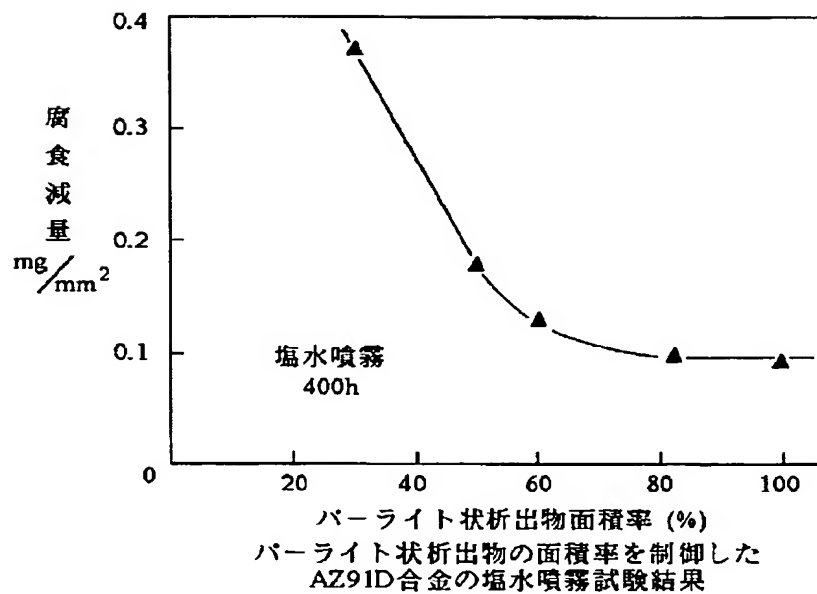
【図7】



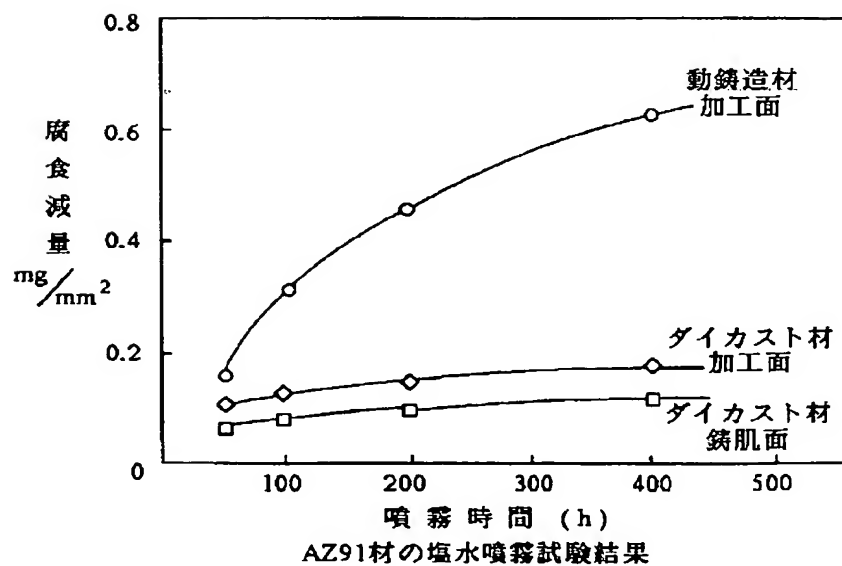
【図10】



【図2】



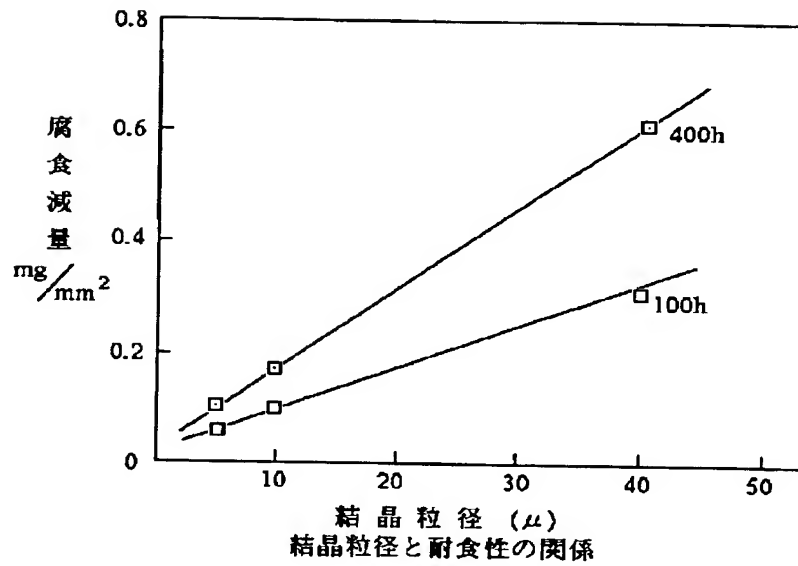
【図3】



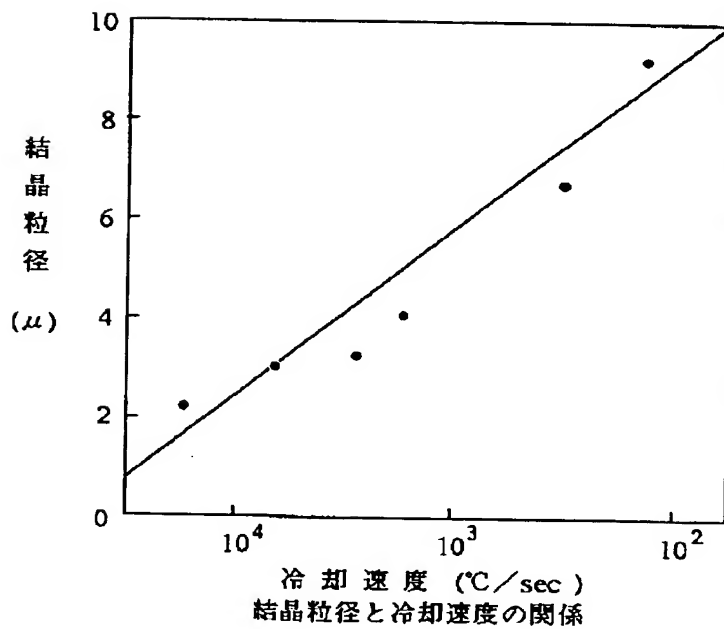
(6)

特開平5-78775

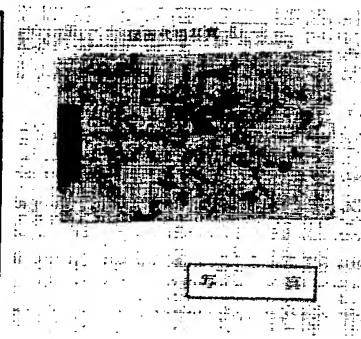
【図4】



【図5】



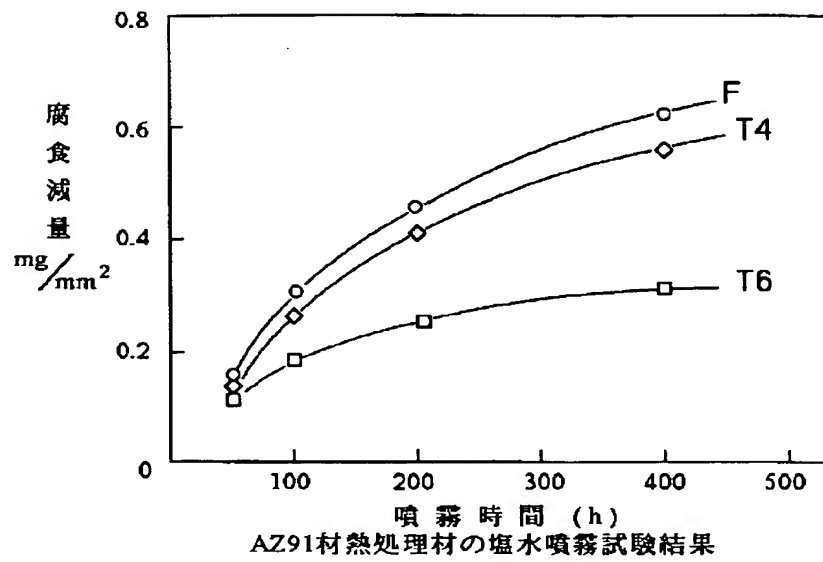
【図11】



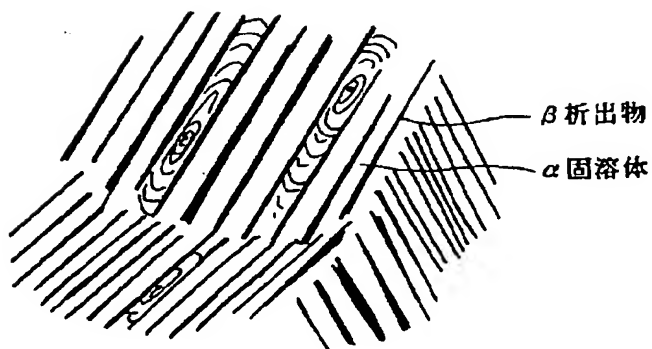
(7)

特開平5-78775

【図6】



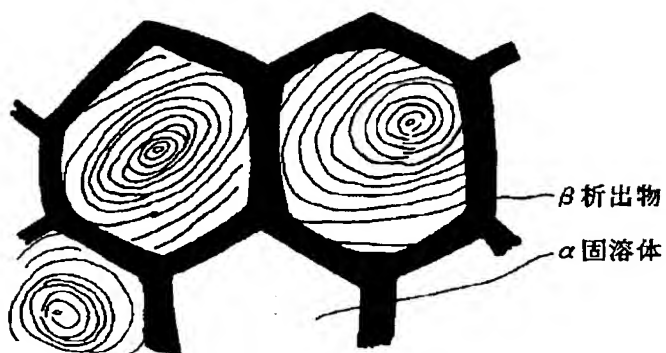
【図8】



(8)

特開平5-78775

【図9】



BEST AVAILABLE COPY